

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-115717
(43)Date of publication of application : 15.04.2004

(51)Int.Cl. C08F297/00
B41J 2/01
B41M 5/00
C08F290/04
C08K 3/04
C08K 5/00
C08L 53/00
C09D 11/00

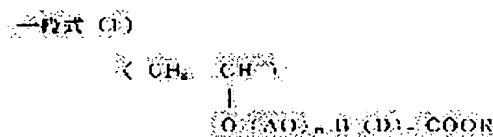
(21)Application number : 2002-283448 (71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 27.09.2002 (72)Inventor : SATO KOICHI
SUDA SAKAE
IKEGAMI MASAYUKI
NAKAZAWA IKUO
TSUBAKI KEIICHIRO

(54) BLOCK POLYMER COMPOUND, COMPOSITION USING THE SAME, IMAGE-FORMING METHOD AND IMAGE-FORMING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a block polymer compound capable of favorably dispersing a coloring material into a solvent and to provide an ink composition containing the polymer compound.

SOLUTION: The block polymer compound has a recurring unit structure represented by general formula (1) (wherein A is a 1-15C straight-chain or branched substitutable alkylene group; m is an integer of 0-30; B is a single bond or an alkylene group which may be substituted; D is an aromatic ring structure; n is an integer of 1-10; R represents a hydrogen atom, an alkyl group or an aromatic ring structure which may be substituted). The ink composition comprises the block polymer, a solvent or a dispersion medium and a coloring material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.CI.⁷

C08F 297/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C08F 290/04

C08K 3/04

F I

C08F 297/00

B41M 5/00

B41M 5/00

C08F 290/04

C08K 3/04

テーマコード(参考)

2C056

2H086

4J002

4J026

4J027

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 37 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願2002-283448(P2002-283448)

(22)出願日

平成14年9月27日(2002.9.27)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74)代理人 100090538

弁理士 西山 恵三

(74)代理人 100096965

弁理士 内尾 裕一

(72)発明者 佐藤 公一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ

ノン株式会社内

(72)発明者 須田 栄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ

ノン株式会社内

最終頁に統く

(54)【発明の名称】ブロック高分子化合物、それらを用いた組成物及び画像形成方法並びに画像形成装置

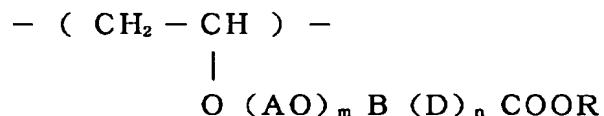
(57)【要約】

【課題】色材を溶媒に良好に分散することができるブロック高分子化合物物及びそれを含有するインク組成物を提供すること。

【解決手段】下記一般式(1)で表される繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物およびブロック高分子化合物、溶媒または分散媒、および色材を含有するインク組成物。

【外1】

一般式(1)



(Aは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていてもよいアルキレン基、mは0から30の整数、Bは単結合または置換されていてもよいアルキレン、Dは芳香族環構造、nは1から10までの整数、Rは水素原子、置換されていてもよいアルキル基または芳香族環構造を表す。)

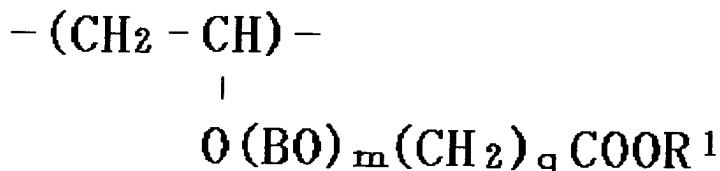
【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物。

【外1】

一般式(1)



(式中、Bは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていてもよいアルキレン基を表す。mは1から30までの整数を表す。mが複数のときはそれぞれのBは異なるあってもよい。qは2から30までの整数を表す。R¹は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよい芳香族環構造を表す。)

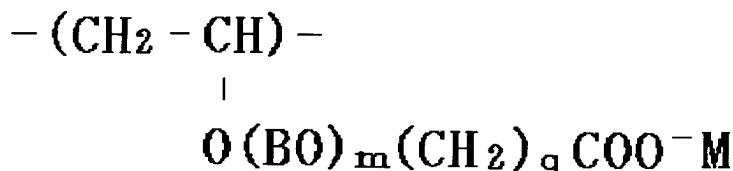
【請求項2】

下記一般式(2)で表される繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物。

【外2】

一般式(2)

20



(式中、Bは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていてもよいアルキレン基を表す。mは1から30までの整数を表す。mが複数のときはそれぞれのBは異なるあってもよい。qは2から30までの整数を表す。Mは一価または多価の金属カチオンを表す。)

30

【請求項3】

両親媒性である請求項1または2記載のブロック高分子化合物。

【請求項4】

請求項1または2記載のブロック高分子化合物を含有することを特徴とする組成物。

【請求項5】

溶媒または分散媒、機能物質および請求項1または2記載のブロック高分子化合物を含有することを特徴とする組成物。

40

【請求項6】

ポリビニルエーテル繰り返し単位構造からなるブロックポリマーであって、該繰り返し単位中に脂肪族カルボン酸エステル、脂肪族カルボン酸および脂肪族カルボン酸塩から選ばれた少なくとも1種を有するブロックポリマーと、溶媒または分散媒、および色材を含有することを特徴とする組成物。

【請求項7】

分散媒、色材および請求項1または2記載のブロック高分子化合物を含有することを特徴とするトナー組成物。

【請求項8】

溶媒、色材および請求項1または2記載のブロック高分子化合物を含有することを特徴と

50

するインク組成物。

【請求項 9】

請求項 4 から 8 のいずれかの組成物に、水素イオンまたは金属カチオンを接触することにより、該組成物を増粘する方法。

【請求項 10】

請求項 4 乃至 8 のいずれかに記載の組成物を用いて被記録媒体に画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 11】

請求項 8 記載のインク組成物を被記録媒体に吐出して画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

10

【請求項 12】

請求項 9 に記載の増粘方法を利用して、被記録媒体に画像を形成することを特徴とする請求項 10 または 11 に記載の画像形成方法。

【請求項 13】

請求項 9 または 10 記載の画像形成方法を用いて被記録媒体に画像を形成することを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種機能材料として有用な新規なブロック高分子化合物、それらを用いた組成物及び画像形成方法並びに画像形成装置に関する。特に好ましくは、新規なブロック高分子化合物を溶媒または分散媒、色材とともに含有するインク組成物、トナー組成物、及びこれらの組成物を使用して被記録媒体に画像を形成する画像形成方法および画像形成装置に関する。

20

【0002】

【背景技術】

従来より、色材を溶解したり、分散したりしてインク組成物やトナー組成物が調整されている。これには各種高分子材料が好ましく用いられており、例えばスチリル、アクリル、メタクリル系の高分子化合物が用いられている。溶剤や水を基材とする色材組成物においては、好ましくはイオン性官能基を有する高分子材料を利用することで顔料等の色材の分散性を向上するという試みも一般的に行なわれている。

30

【0003】

また、一方でポリビニルエーテル主鎖を有する高分子化合物も柔軟性高分子鎖をもつ高分子材料として知られているが、該高分子化合物の繰り返し単位中にイオン性官能基を導入することはほとんど行なわれていない。わずかに非特許文献 1 に記載されているカルボン酸及びそのエステルがその可能性のあるものとして記載されているのみであり、より高性能なものが求められているのが現状である。

【0004】

【非特許文献 1】

ジャーナル オブ ポリマー サイエンス パート A ポリマー・ケミストリー 27巻、3
303 頁から 3314 頁 (1989年)

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、インク組成物やトナー組成物において色材や固体物の分散性を良好にする為に好適なブロック高分子化合物を提供するものである。

【0006】

また、本発明は、上記のブロック高分子化合物を用いたインク組成物、トナー組成物等の記録材料、およびそれを使用した画像形成方法および画像形成装置を提供するものである。

50

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記背景技術について鋭意検討した結果、下記に示す本発明を完成するに至った。

【0008】

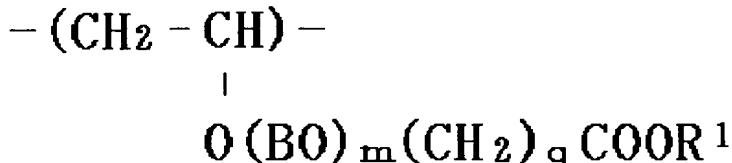
即ち、本発明は、下記一般式（1）で表される繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物である。

【0009】

【外3】

一般式（1）

10



【0010】

(式中、Bは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていてもよいアルキレン基を表す。mは1から30までの整数を表す。mが複数のときはそれぞれのBは異なるっていてもよい。qは2から30までの整数を表す。R¹は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよい芳香族環構造を表す。)

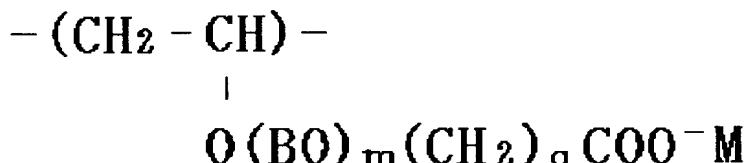
20

また、本発明により、下記一般式（2）で表される繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物が提供される。

【0011】

【外4】

一般式（2）



【0012】

(式中、Bは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていてもよいアルキレン基を表す。mは1から30までの整数を表す。mが複数のときはそれぞれのBは異なるっていてもよい。qは2から30までの整数を表す。Mは一価または多価の金属カチオンを表す。)

40

また、本発明により、前記本発明のブロック高分子化合物を含有することを特徴とする組成物が提供される。

【0013】

また、本発明により、ポリビニルエーテル繰り返し単位構造からなるブロックポリマーであって、該繰り返し単位中に脂肪族カルボン酸エステル、脂肪族カルボン酸および脂肪族カルボン酸塩から選ばれた少なくとも1種を有するブロックポリマーと、溶媒または分散媒、および色材を含有することを特徴とする組成物が提供される。

【0014】

また、本発明により、分散媒、色材および前記ブロック高分子化合物を含有することを特

50

徴とするトナー組成物が提供される。

【0015】

また、本発明により、溶媒、色材および前記ブロック高分子化合物を含有することを特徴とするインク組成物が提供される。

【0016】

また、本発明により、前記組成物に、水素イオンまたは金属カチオンを接触することにより、該組成物を増粘する方法が提供される。

【0017】

また、本発明により、前記インク組成物を用いることを特徴とする画像形成方法が提供される。

10

【0018】

また、本発明により、前記画像形成方法を用いて被記録媒体に画像を形成する画像形成装置が提供される。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】

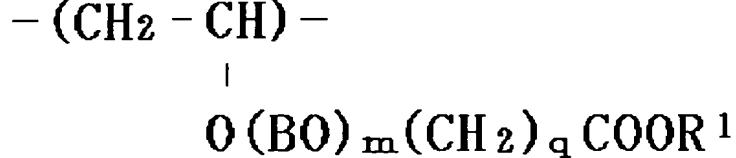
本発明の第1の発明は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物である。

20

【0021】

【外5】

一般式(1)



【0022】

一般式(1)中、Bは炭素原子数1から15、好ましくは2から10までの置換されてもよい直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。該アルキレン基の置換基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、フェニル等が挙げられる。mは0から30まで、好ましくは1から10までの整数を表す。また、mが複数のときはそれぞれのBは異なっていてもよい。qは2から30までの整数を表す。好ましくは2から20である。R¹は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよい芳香族環構造を表す。

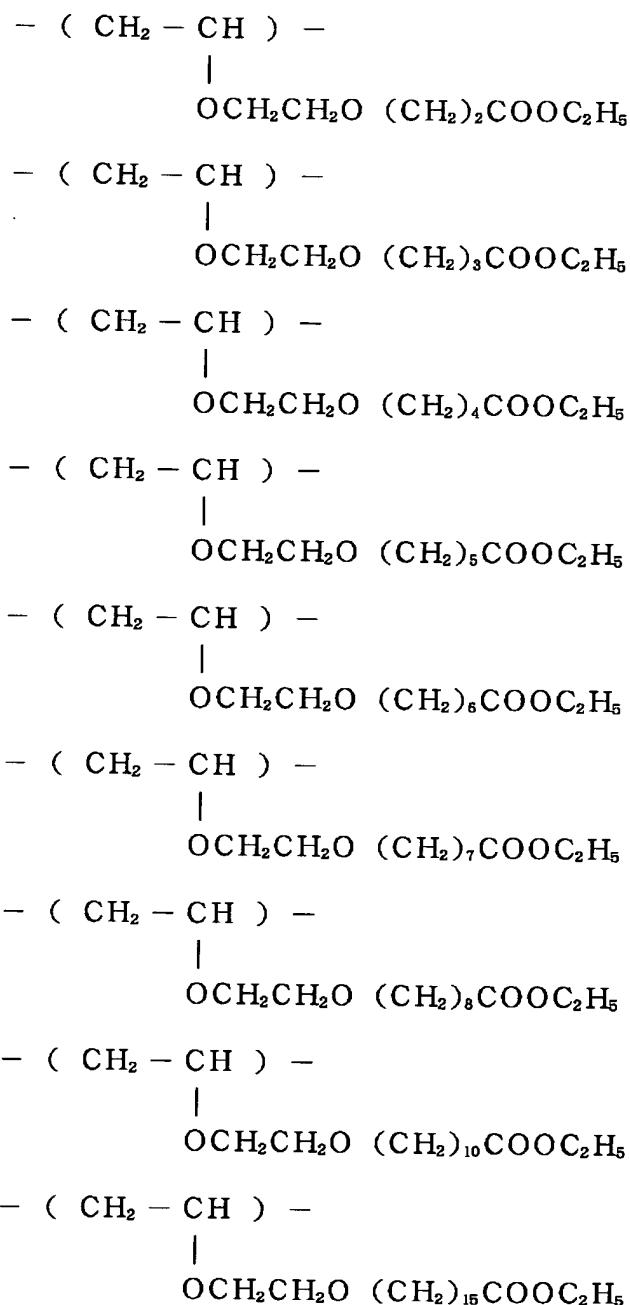
【0023】

一般式(1)で表される繰り返し単位構造の具体的例としては、以下に示す単位構造が挙げられる。

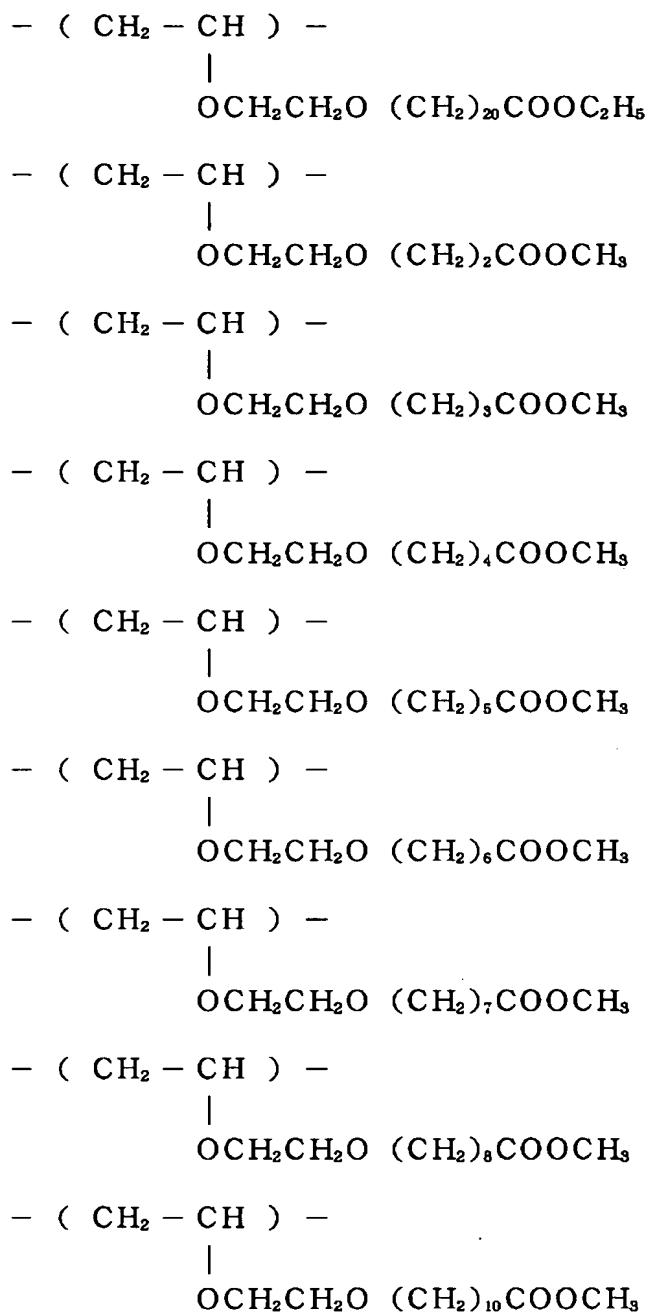
40

【0024】

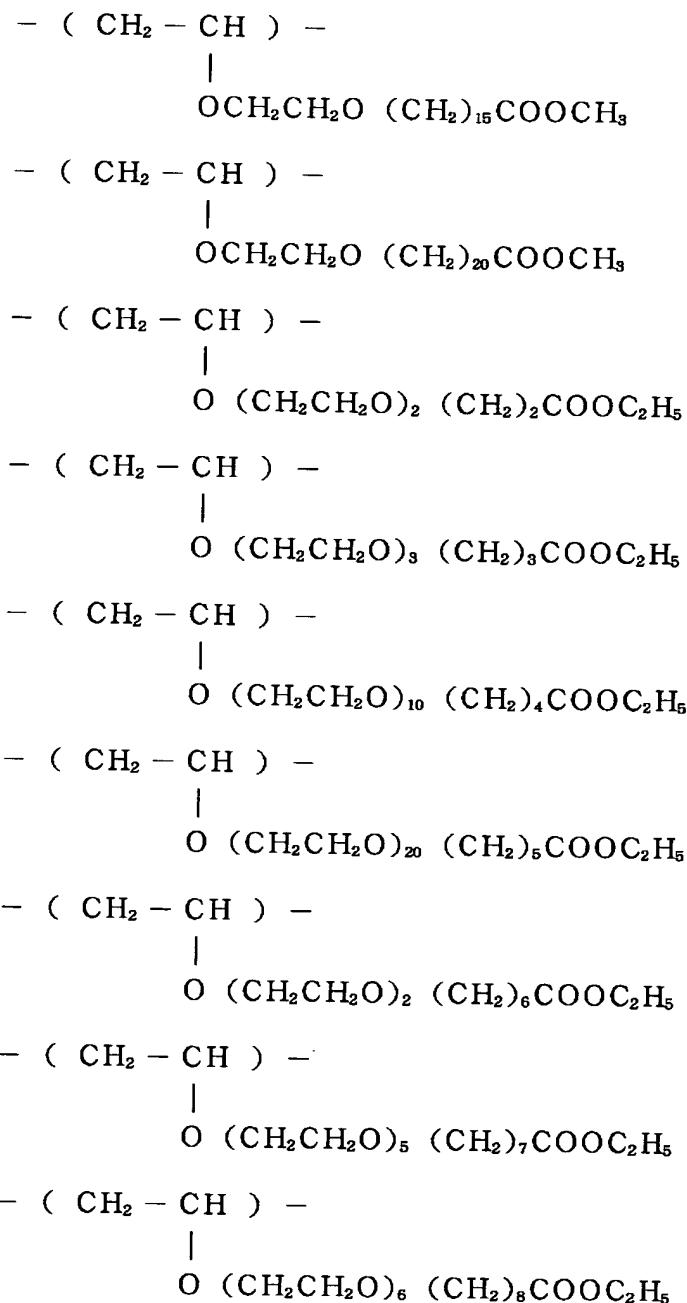
【外6】



【0025】
【外7】



【0026】
【外8】



【0027】
【外9】

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - O (CH₂CH₂O)₁₀ (CH₂)₁₀COOC₂H₅

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - O (CH₂CH₂O)₁₅ (CH₂)₁₅COOC₂H₅

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - O (CH₂CH₂O)₂ (CH₂)₂₀COOC₂H₅

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O (CH₂)₂COOC₂H₅

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - OCH₂CH₂CH₂CH₂O (CH₂)₃COOC₂H₅

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - OCH₂CH₂CH₂CH₂O (CH₂)₄COOC₂H₅

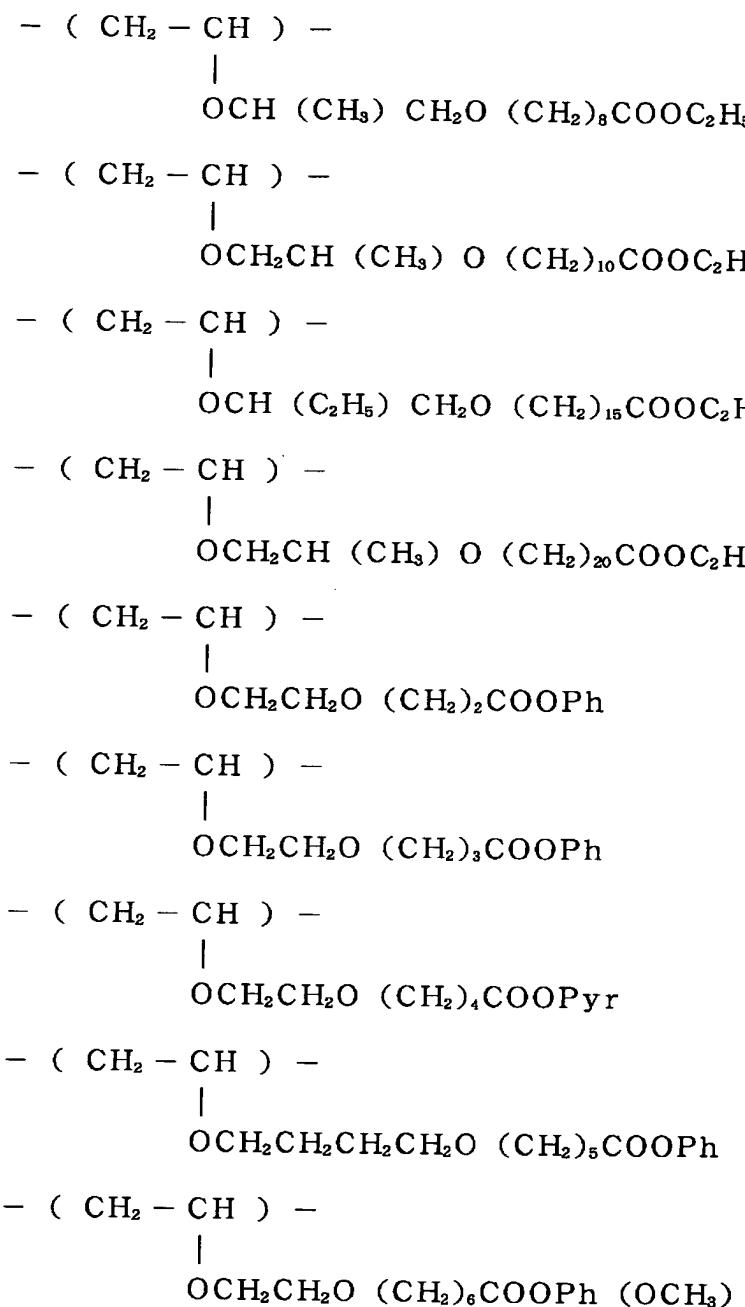
- (CH₂ - CH) -
 - |
 - OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O (CH₂)₅COOC₂H₅

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O (CH₂)₆COOC₂H₅

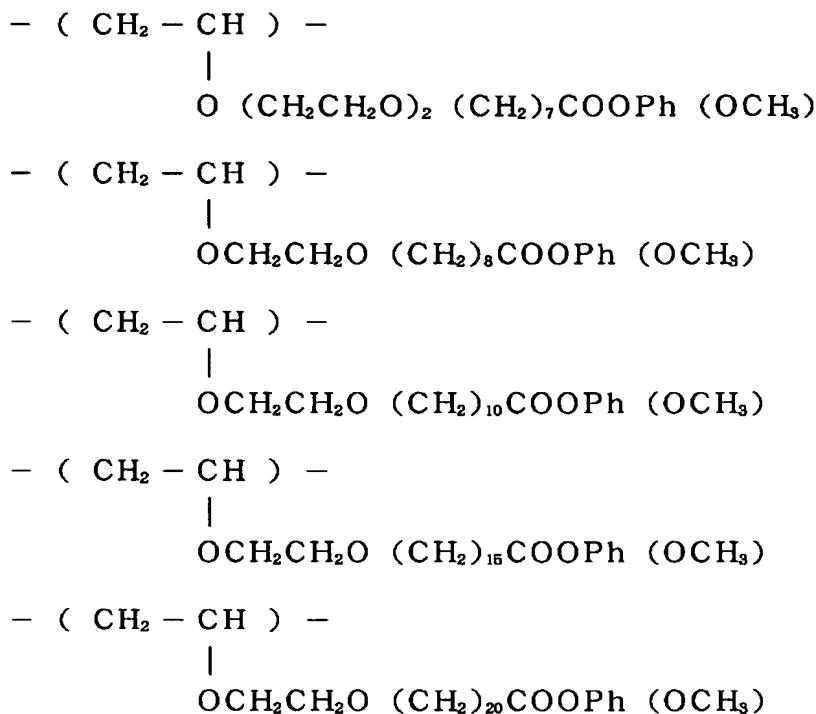
- (CH₂ - CH) -
 - |
 - OCH (CH₃) CH₂O (CH₂)₇COOC₂H₅

【0028】

【外10】



【0029】
【外11】



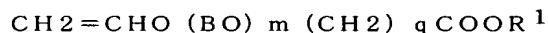
【0030】

(Phはフェニル基、PyRはピリジル基を表す。)

上記の一般式(1)で表される繰り返し単位構造を有する高分子化合物は、好ましく、下記一般式(4)で表される重合性化合物を重合することにより得ることができる。

30

一般式(4)



(式中、Bは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていてもよいアルキレン基を表す。mは1から30までの整数を表す。mが複数のときはそれぞれのBは異なっていてもよい。qは2から30までの整数を表す。R¹は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよい芳香族環構造を表す。)

一般式(4)中、Bは炭素原子数1から15、好ましくは2から10までの置換されていてもよい直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。該アルキレン基の置換基としては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。

40

【0031】

mは1から30まで、好ましくは1から10までの整数を表す。また、mが複数のときはそれぞれのBは異なっていてもよい。

【0032】

pは2から30まで、好ましくは2から20までの整数を表す。

【0033】

R¹は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよい芳香族環構造を表す。アルキル基としては、炭素原子数1から10までのアルキル基が好ましい。芳香族環構造としては、例えばフェニル基、ピリジル基、ビフェニル基等が挙げられる。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

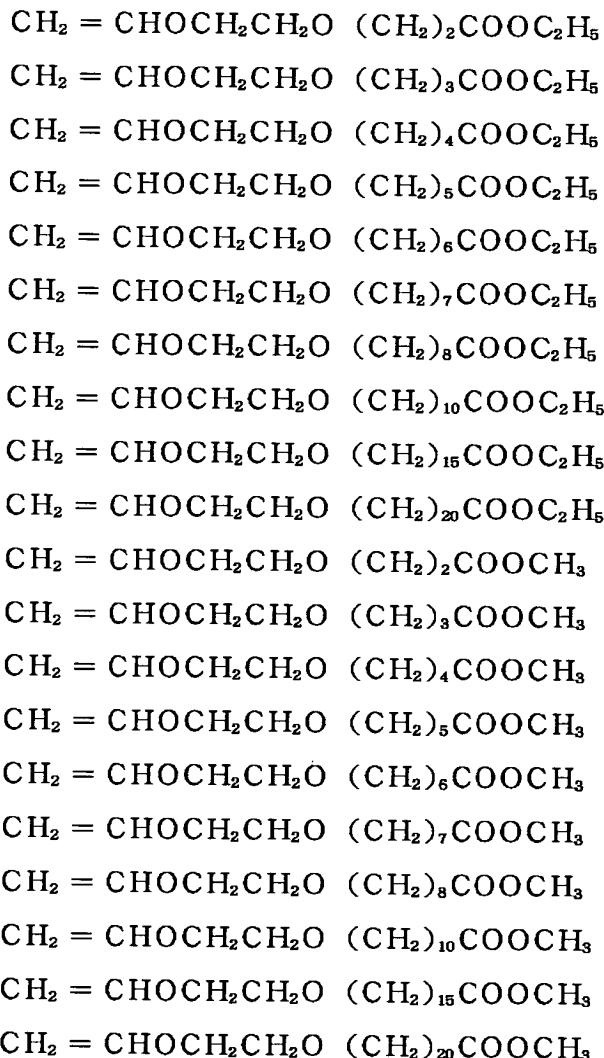
50

【0034】

一般式(4)で表される重合性化合物の具体的例としては、以下に示す化合物が挙げられる。

【0035】

【外12】



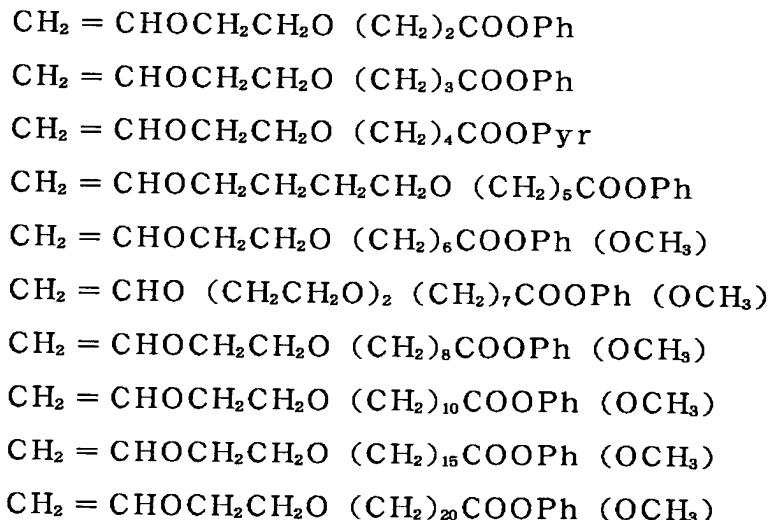
【0036】

【外13】

$\text{CH}_2 = \text{CHO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2 (\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3 (\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10} (\text{CH}_2)_4\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20} (\text{CH}_2)_5\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2 (\text{CH}_2)_8\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5 (\text{CH}_2)_7\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6 (\text{CH}_2)_8\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10} (\text{CH}_2)_{10}\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15} (\text{CH}_2)_{15}\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHO} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2 (\text{CH}_2)_{20}\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} (\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} (\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} (\text{CH}_2)_4\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} (\text{CH}_2)_5\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} (\text{CH}_2)_6\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHOCH} (\text{CH}_3) \text{CH}_2\text{O} (\text{CH}_2)_7\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHOCH} (\text{CH}_3) \text{CH}_2\text{O} (\text{CH}_2)_8\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH} (\text{CH}_3) \text{O} (\text{CH}_2)_{10}\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHOCH} (\text{C}_2\text{H}_5) \text{CH}_2\text{O} (\text{CH}_2)_{15}\text{COOC}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH} (\text{CH}_3) \text{O} (\text{CH}_2)_{20}\text{COOC}_2\text{H}_5$

【0037】

【外14】



【0038】

(Phはフェニル基、Pyrはピリジル基を表す。)

一般式(4)で表される重合性化合物の合成方法の例としては、代表的には下記の反応式(1)に示す様なエーテル化法によるものが挙げられる。

【0039】

【外15】

反応式(1)



【0040】

40

(Xはハロゲンを表す。)

本発明のブロック高分子化合物の場合は主にカチオン重合で行なわれることが多い。開始剤としては、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、過塩素酸等のプロトン酸や、BF₃、AlCl₃、TiCl₄、SnCl₄、FeCl₃、RAlCl₂、R_{1.5}AlCl_{1.5} (Rはアルキルを示す) 等のルイス酸とカチオン源の組み合わせ (カチオン源としてはプロトン酸や水、アルコール、ビニルエーテルとカルボン酸の付加体などがあげられる。) が例として挙げられる。これらの開始剤を一般式(4)で表される重合性化合物(モノマー)と共存させることにより重合反応が進行し、高分子化合物を合成することができる。

【0041】

50

本発明にさらに好ましく用いられる重合方法について説明する。ポリビニルエーテル構造を含むポリマーの合成法は多数報告されているが（例えば特開平11-080221号公報）、青島らによるカチオンリビング重合による方法（特開平11-322942号公報、特開平11-322866号公報）が代表的である。カチオンリビング重合でポリマー合成を行うことにより、ブロックポリマー、そのグラフトポリマー、そのグラジェュエーションポリマー等の様々なポリマーを、長さ（分子量）を正確に揃えて合成することができる。また、他にHI/I₂系、HCl/SnCl₄系等でリビング重合を行うこともできる。

【0042】

このようなカチオンリビング重合を行なう場合、特に使用するモノマーの純度がきわめて高いことが、重合反応が高い精度で行なわれるため好ましい。特に前記した一般式（4）で表されるカルボン酸エステル型モノマーの純度が99.00%以上であることが好ましく、より好ましくは99.50%以上、さらに好ましくは99.80%以上もっと好ましくは99.90%以上それより好ましくは99.95%以上である。従来はその純度が十分に高くなかった。本発明においてはこの点、分子量分散の優れたカルボン酸型ブロックポリマーを重合することが可能となった。

10

【0043】

ブロックポリマーは、少なくとも2つの性質の異なるブロックセグメントを持つ共重合体であり、ある一つのブロックセグメントに相当するモノマーの重合を行い、それに続きそれと異なるブロックセグメントに相当するモノマーの重合を行なっていく、いわゆるシークエンシャルな形での重合方法を用いても良いし、異なるブロックセグメントに相当する複数のポリマーの連結反応を行なうことによって合成してもよいし、それらの方法を複合した方法によても良い。好ましくはリビング重合によるシークエンシャルな重合による方法を用いるのが良い。

20

【0044】

本発明の一般式（1）で表される繰り返し単位構造を有する高分子化合物はブロック高分子化合物である。すなわち、本発明のブロック高分子化合物は一般式（1）で表される繰り返し単位構造を有するブロックセグメントを有し、かつ少なくとも一つの前記ブロックセグメントと異なる構造のブロックセグメントを有する高分子化合物である。

【0045】

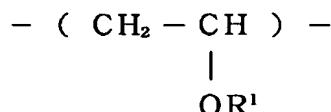
30

一般式（1）で表される繰り返し単位構造を有するブロックセグメントと異なるブロックセグメントを構成する繰り返し単位構造としては、好ましくは、以下の一般式（6）で表される繰り返し単位構造が挙げられる。

【0046】

【外16】

一般式（6）



【0047】

（式中、R¹は炭素数1から18までの直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、Ph、Pyrr、Ph-Ph、Ph-Pyrr、-(CH(R²)-CH(R³)-O)_p-R⁴および-(CH₂)_m-(O)_n-R⁴から選ばれ、芳香族環中の水素原子は炭素数1から4の直鎖状または分岐状のアルキル基と、また芳香族環中の炭素原子は窒素原子とそれ置換していくてもよい。）

【0048】

50

pは1から18の整数、mは1から36の整数、nは0または1である。

【0049】

R²、R³はそれぞれ独立に水素原子もしくはCH₃である。

【0050】

R⁴は水素原子、炭素数1から18までの直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、Ph、Py_r、Ph-Ph、Ph-Py_r、-CHO、-CO-CH=CH₂または-CO-C(CH₃)=CH₂、-CH₂COOR⁷であり、R⁴が水素原子以外の場合、炭素原子に結合している水素原子は炭素数1から4の直鎖状または分岐状のアルキル基またはF、Cl、Brと、また芳香族環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換していてよい。

【0051】

R⁷は水素原子または炭素数1から4のアルキル基である。

10

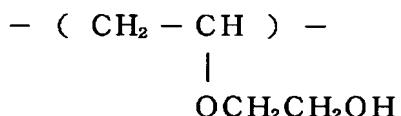
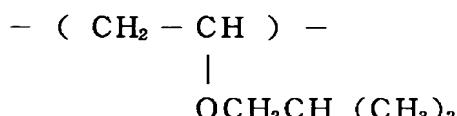
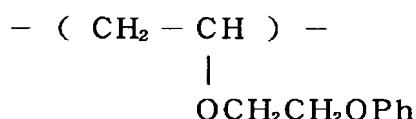
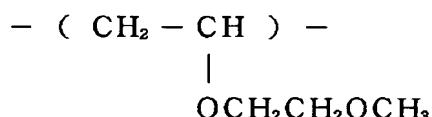
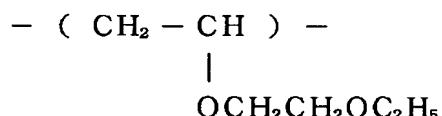
【0052】

Phはフェニル基、Py_rはピリジル基を表す。)

さらに具体的には以下の繰り返し単位構造が例として挙げられる。

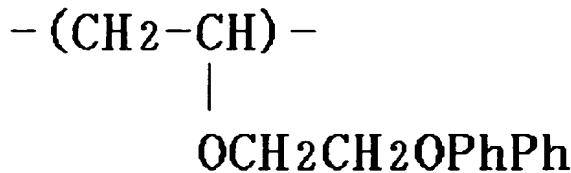
【0053】

【外17】



【0054】

【外18】



【0055】

また、本発明のブロック高分子化合物の各セグメントは单一の繰り返し単位からなるものでもよく、複数の繰り返し単位構造からなるものでもよい。また、本発明のブロック高分子化合物はジブロックポリマー、トリブロックポリマー、テトラブロックポリマーあるいはそれ以上のブロック数からなるポリマーであっても良く、さらにはそれらブロックポリマーが他のポリマーにグラフト結合したポリマーであっても良い。

10

【0056】

本発明において、高分子化合物中に含有される一般式（1）で表される繰り返し単位構造の含有量は、高分子化合物全体に対して0.01～99.5mol%、好ましくは1～9.5mol%の範囲が望ましい。0.01mol%未満では高分子に働くべき相互作用が不十分の場合があり、99.5mol%を越えると逆に相互作用が働きすぎて機能が不充分の場合が有り好ましくない。また、一般式（1）で表される繰り返し単位構造以外の単位構造の含有量は、高分子化合物全体に対して0.5～99.99mol%、好ましくは5～99mol%の範囲が望ましい。

20

【0057】

本発明の一般式（1）で表される繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物の数平均分子量（Mn）は、200以上1000000以下であり、好ましく用いられる範囲としては1000以上1000000以下である。1000000を越えると高分子鎖内、高分子鎖間の絡まり合いが多くなりすぎ、溶剤に分散しにくかったりする。200未満である場合、分子量が小さく高分子としての立体効果が出にくかったりする場合がある。また、その分子量分散すなわちMW/Mnは、2.0以下が好ましく、より好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.4以下、もっと好ましくは1.2以下、それより好ましくは1.1以下である。分子量分散が小さければ小さいほどブロックポリマーがより精度良く重合されており、すなわちブロックセグメントごとの機能がより精度良く分離されていることにつながる。具体的には、例えば、後述する色材を含む組成物において、高い分散能力、分散安定化能力を発揮することが可能となる。

30

【0058】

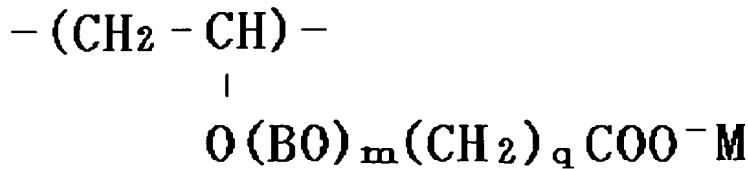
本発明の第2の発明は、下記一般式（2）で表される繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物である。

【0059】

【外19】

一般式（2）

40



【0060】

Bは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていてもよいアルキレン

50

基を表す。mは1から30までの整数を表す。mが複数のときはそれぞれのBは異なっていてもよい。qは2から30までの整数を表す。好ましい範囲は一般式(1)で説明したと同様である。

【0061】

Mは一価または多価の金属カチオンを表す。Mの具体例としては、例えば一価の金属カチオンとしてはナトリウム、カリウム、リチウム等が、多価の金属カチオンとしてはマグネシウム、カルシウム、ニッケル、鉄等が挙げられる。Mが多価の金属カチオンの場合には、MはアニオンのCOO⁻の2個以上と対イオンを形成している。

【0062】

本発明の一般式(2)の繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物は、相当する前記一般式(1)の繰り返し単位構造を有する高分子化合物の末端エステル部分をアルカリ加水分解することにより得ることができる。酸で加水分解したのちアルカリ処理をすることによって得ることもできるが、前者のほうが好ましい。また、アルカリ加水分解したのち、カチオンを交換することによっても得られる。

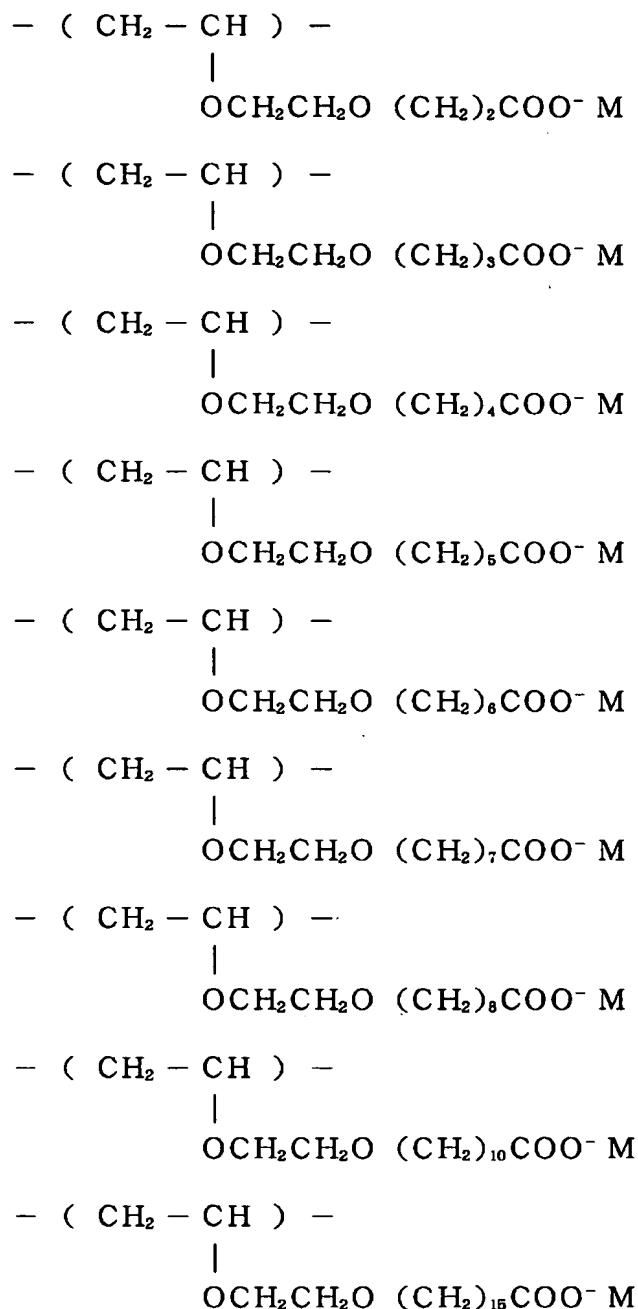
10

【0063】

一般式(2)で表される繰り返し単位構造の具体的例としては、以下に示す単位構造が挙げられる。

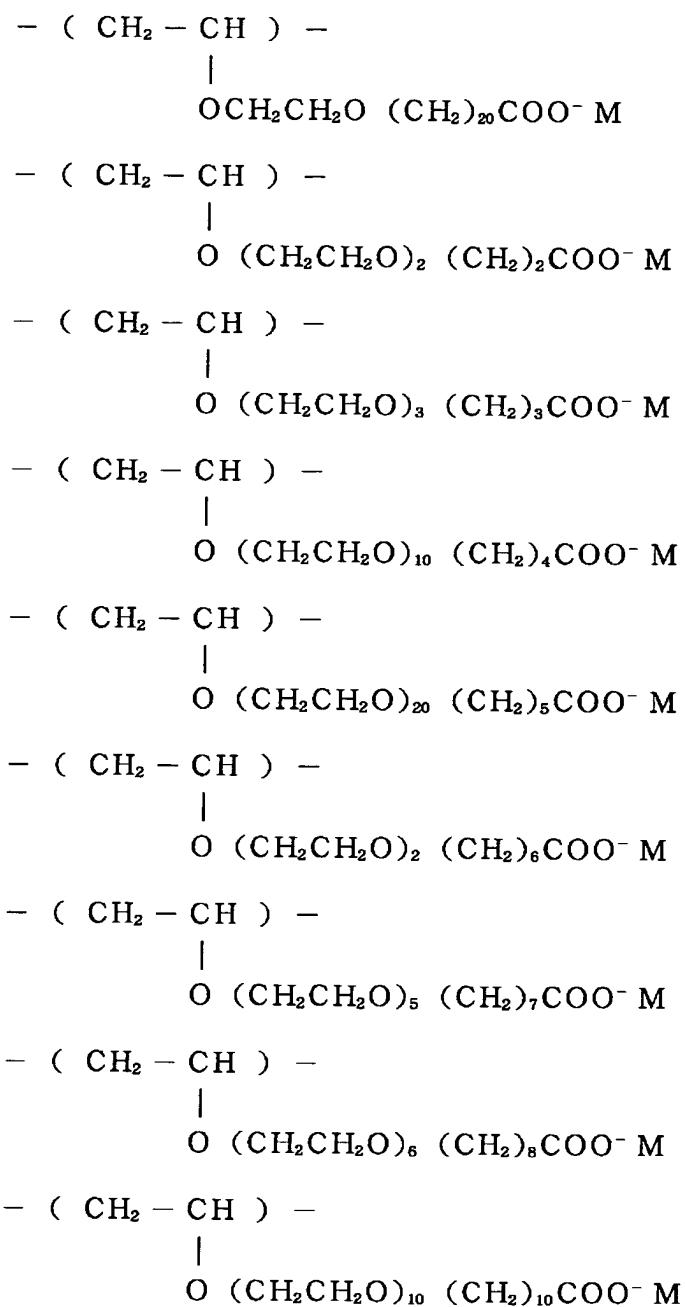
【0064】

【外20】



【0065】

【外21】



【0066】
【外22】

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - O (CH₂CH₂O)₁₅ (CH₂)₁₅COO⁻ M

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - O (CH₂CH₂O)₂ (CH₂)₂₀COO⁻ M

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O (CH₂)₂COO⁻ M

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - OCH₂CH₂CH₂CH₂O (CH₂)₃COO⁻ M

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - OCH₂CH₂CH₂CH₂O (CH₂)₄COO⁻ M

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O (CH₂)₅COO⁻ M

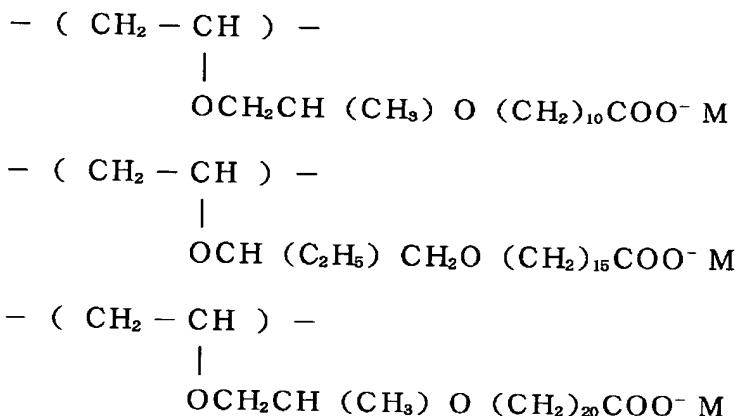
- (CH₂ - CH) -
 - |
 - OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O (CH₂)₆COO⁻ M

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - OCH (CH₃) CH₂O (CH₂)₇COO⁻ M

- (CH₂ - CH) -
 - |
 - OCH (CH₃) CH₂O (CH₂)₈COO⁻ M

【0067】

【外23】



【0068】

本発明の一般式(2)で表される繰り返し単位構造を有する高分子化合物はブロック高分子化合物である。すなわち本発明のブロック高分子化合物は一般式(2)で表される繰り返し単位構造を有するブロックセグメントを有し、かつ少なくとも一つの前記ブロックセグメントと異なる構造のブロックセグメントを有する高分子化合物である。一般式(2)で表される繰り返し単位構造を有するブロックセグメントと異なるブロックセグメントを構成する繰り返し単位構造としては、好ましくは、前記一般式(6)で表した繰り返し単位構造が挙げられる。

20

【0069】

また、本発明のブロック高分子化合物の各セグメントは单一の繰り返し単位からなるものでもよく、複数の繰り返し単位構造からなるものでもよい。また、本発明のブロック高分子化合物はジブロックポリマー、トリブロックポリマー、テトラブロックポリマーあるいはそれ以上のブロック数からなるポリマーであっても良く、さらにはそれらブロックポリマーが他のポリマーにグラフト結合したポリマーであっても良い。

30

【0070】

本発明において、高分子化合物中に含有される一般式(2)で表される繰り返し単位構造の含有量は、高分子化合物全体に対して0.01～99.5mol%、好ましくは1～9.5mol%の範囲が望ましい。0.01mol%未満では高分子に働くべき相互作用が不十分の場合があり、99.5mol%を越えると逆に相互作用が働きすぎて機能が不充分の場合が有り好ましくない。また、一般式(2)で表される繰り返し単位構造以外の単位構造の含有量は、高分子化合物全体に対して0.5～99.99mol%、好ましくは5～99mol%の範囲が望ましい。

【0071】

40

本発明の一般式(2)の繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物の数平均分子量(M_n)は200以上10000000以下であり、好ましく用いられる範囲としては1000以上1000000以下である。10000000を超えると高分子鎖内、高分子鎖間の絡まり合いが多くなり過ぎ、溶剤に分散しにくかったりする。200未満である場合、分子量が小さく高分子としての立体効果が出にくかったりする場合がある。また、その分子量分散すなわち M_w/M_n は、2.0以下が好ましく、より好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.4以下、もっと好ましくは1.2以下、それより好ましくは1.1以下である。前述したようにこの場合も分子量分散が小さければ小さいほどブロックポリマーがより精度よく機能分離されていることにつながる。具体的には、例えば、後述する色材を含む組成物において、高い分散能力、分散安定化能力を発揮することが可能とな

50

る。

【0072】

上記の一般式（1）または（2）で表される繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物の好ましい性質としては、両親媒性であることがあげられる。疎水性ブロックセグメントと親水性ブロックセグメントをあわせ持つことで両親媒性を発現することが可能である。本発明のブロック高分子化合物が両親媒性であるとき、水性溶媒中でミセル状態を形成することが可能である。この場合後述する例である記録材料において好ましい性質を発現することが可能である。

【0073】

また、分散安定性向上、包接性向上のためにはブロックポリマーの分子運動性がよりフレキシブルであることが機能性物質表面と物理的に絡まり親和しやすい点を有しているため好ましい。さらには後に詳述するように被記録媒体上で被覆層を形成しやすい点でもフレキシブルであることが好ましい。このためにはブロックポリマーの主鎖のガラス転移温度 T_g は、好ましくは 20°C 以下であり、より好ましくは 0°C 以下であり、さらに好ましくは -20°C 以下である。この点でもポリビニルエーテル構造を有するポリマーは、一般にガラス転移点が低く、フレキシブルな特性を有するため、好ましく用いられる。上記した繰り返し単位構造例の場合、ほとんどそのガラス転移温度は約 -20°C あるいはそれ以下である。

10

【0074】

さらに、本発明の第3の発明は、前記一般式（1）または（2）で表される繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物を含有するブロック高分子組成物である。

20

【0075】

本発明の組成物は、上記の高分子化合物と色材や有用な所定の機能を奏する機能物質を含有し、該ブロック高分子化合物は色材や機能物質等を良好に分散するのに好適に用いることができる。その色材や機能物質は液体、固体である場合が好ましく、溶解性の物質であってもよい。例えばオイル、顔料、金属、除草剤、殺虫剤、生体材料、薬、染料や分子性触媒等も用いることができる。

【0076】

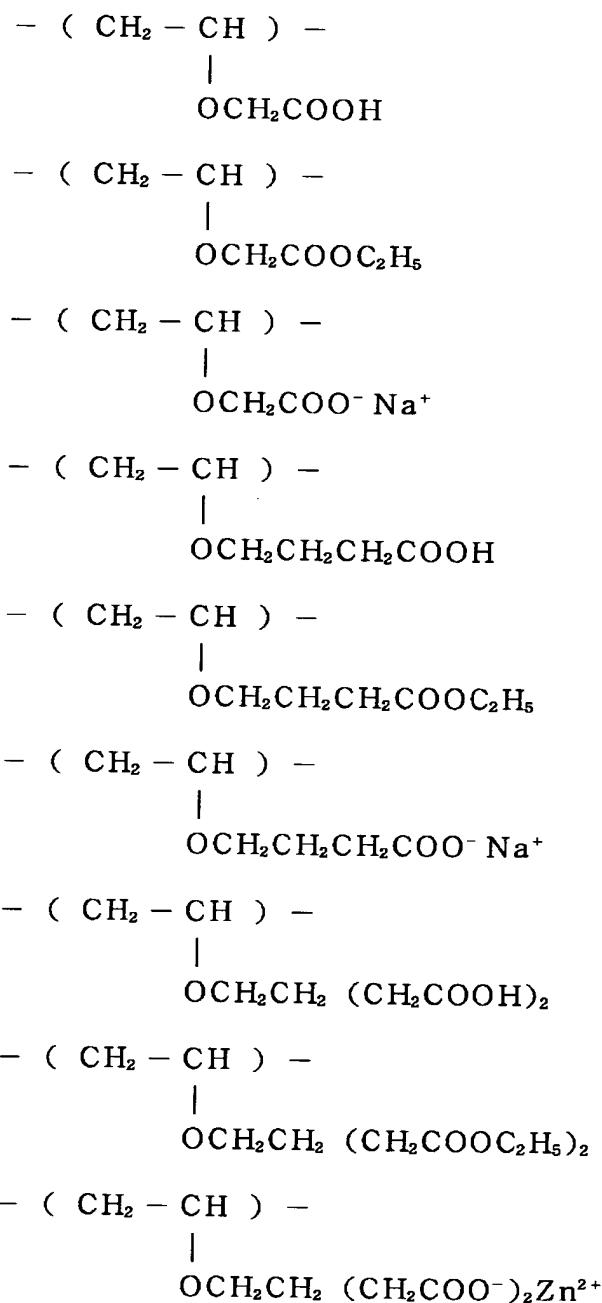
また、本発明の別の発明はポリビニルエーテル繰り返し単位構造からなるブロックポリマーであって、脂肪族カルボン酸エステルまたは脂肪族カルボン酸または脂肪族カルボン酸塩を繰り返し単位として有するブロックポリマーと溶媒または分散媒、色材を含有することを特徴とする組成物である。脂肪族カルボン酸エステルまたは脂肪族カルボン酸または脂肪族カルボン酸塩を有する繰り返し単位の例は一般式（1）または（2）であるが、その他の構造であってもよい。

30

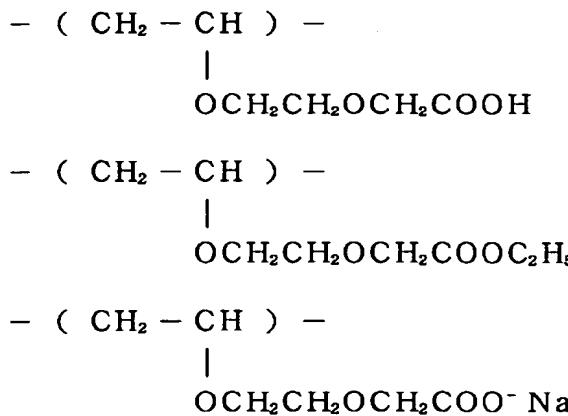
【0077】

その例としては、

【外24】



【0078】
【外25】



【0079】

等が挙げられる。

【0080】

本発明の組成物中に用いられる機能物質は、本発明の組成物の重量に対して、好ましくは0.01～90重量%であり、より好ましくは0.1～50重量%である

20

また、本発明の組成中に含有される前記一般式(1)または(2)で表される繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物は、本発明の組成物の重量に対して、0.2～99重量%であり、好ましくは0.5～70重量%である。脂肪族カルボン酸エステルもしくは脂肪族カルボン酸もしくは脂肪族カルボン酸塩を有する繰り返し単位を有するブロック高分子化合物においてもこの量比は同等である。以下に関しても量比に関しては、それらのブロック高分子化合物は同等である。

【0081】

さらに、本発明の組成物には、溶媒、分散媒やバインダーを含有することも可能である。

30

【0082】

さらに、本発明の組成物の例として、溶媒または分散媒、バインダー、色材および前記一般式(1)または(2)で表される繰り返し単位構造を有する高分子化合物を含有する記録材料が挙げられる。記録材料としては、具体的には、バインダー樹脂等の分散媒、色材および前記一般式(1)または(2)で表される繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物を含有するトナー組成物が挙げられる。

【0083】

また、溶媒、色材および一般式(1)または(2)で表される繰り返し単位構造を有する高分子化合物を含有するインク組成物が挙げられる。

【0084】

40

以下、本発明のインク組成物について説明する。

【0085】

本発明のインク組成物に含有される一般式(1)または(2)で表される繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物の含有量は、例えば0.1重量%以上90重量%以下の範囲で用いられる。好ましくは1重量%以上80重量%以下である。インクジェットプリンタ用としては、好ましくは1重量%以上30重量%以下で用いられる。

【0086】

次に、本発明のインク組成物に含有される高分子化合物以外の他の成分について詳しく説明する。

【0087】

50

他の成分には、水、水性溶媒、色材、添加剤等が含まれる。

【0088】

[水]

本発明に含まれる水としては、金属イオン等を除去したイオン交換水、純水、超純水が好ましい。

【0089】

[水性溶媒]

水性溶剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒等を用いることができる。また、水性分散物の記録媒体上での乾燥を速めることを目的として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもできる。

10

【0090】

本発明のインク組成物において、上記水および水性溶媒のそれぞれの含有量は、インク組成物の全重量に対して、20～95重量%の範囲で用いるのが好ましい。さらに好ましくは30～90重量%の範囲である。

20

【0091】

[色材]

本発明のインク組成物には、顔料および染料等の色材が含有され、好ましくは顔料が用いられる。

【0092】

以下にインク組成物に使用する顔料および染料の具体例を示す。

【0093】

顔料は、有機顔料および無機顔料のいずれでもよく、インクに用いられる顔料は、好ましくは黒色顔料と、シアン、マゼンタ、イエローの3原色顔料を用いることができる。なお、上記に記した以外の色顔料や、無色または淡色の顔料、金属光沢顔料等を使用してもよい。また、本発明のために、新規に合成した顔料を用いてもよい。

30

【0094】

以下に、黒、シアン、マゼンタ、イエローにおいて、市販されている顔料を例示する。

【0095】

黒色の顔料としては、Raven 1060、Raven 1080、Raven 1170、Raven 1200、Raven 1250、Raven 1255、Raven 1500、Raven 2000、Raven 3500、Raven 5250、Raven 5750、Raven 7000、Raven 5000 ULTRAI I、Raven 1190 ULTRAI I (以上、コロンビアン・カーボン社製)、Black Pearls L、MONGUL-L、Regal 400R、Regal 660R、Regal 330R、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1300、Monarch 1400 (以上、キャボット社製)、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW200、Color Black 18、Color Black S160、Color Black S170、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 6、Printex 35、Printex U、Printex 140U、Printex V、Printex 140V (以上デグッサ社製)、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100 (以上三菱化学社製) 等を挙げることができるが、これらに限定されない。

40

50

【0096】

シアン色の顔料としては、C. I. Pigment Blue-1、C. I. Pigment Blue-2、C. I. Pigment Blue-3、C. I. Pigment Blue-15、C. I. Pigment Blue-15:2、C. I. Pigment Blue-15:3、C. I. Pigment Blue-15:4、C. I. Pigment Blue-16、C. I. Pigment Blue-22、C. I. Pigment Blue-60等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0097】

マゼンタ色の顔料としては、C. I. Pigment Red-5、C. I. Pigment Red-7、C. I. Pigment Red-12、C. I. Pigment Red-48、C. I. Pigment Red-48:1、C. I. Pigment Red-57、C. I. Pigment Red-112、C. I. Pigment Red-122、C. I. Pigment Red-123、C. I. Pigment Red-146、C. I. Pigment Red-168、C. I. Pigment Red-184、C. I. Pigment Red-202、C. I. Pigment Red-207等が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0098】

イエロー色の顔料としては、C. I. Pigment Yellow-12、C. I. Pigment Yellow-13、C. I. Pigment Yellow-14、C. I. Pigment Yellow-16、C. I. Pigment Yellow-17、C. I. Pigment Yellow-74、C. I. Pigment Yellow-83、C. I. Pigment Yellow-93、C. I. Pigment Yellow-95、C. I. Pigment Yellow-97、C. I. Pigment Yellow-98、C. I. Pigment Yellow-114、C. I. Pigment Yellow-128、C. I. Pigment Yellow-129、C. I. Pigment Yellow-151、C. I. Pigment Yellow-154等が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0099】

また、本発明の組成物では、水に自己分散可能な顔料も使用できる。水分散可能な顔料としては、顔料表面にポリマーを吸着させた立体障害効果を利用したものと、静電気的反発力を利用したものとがあり、市販品としては、CAB-0-JET200、CAB-0-JET300（以上キャボット社製）、Microjet Black CW-1（オリエント化学社製）等が挙げられる。

30

【0100】

本発明のインク組成物に用いられる顔料は、インク組成物の重量に対して、0.1～50重量%が好ましい。顔料の量が、0.1重量%以上であると、十分な画像濃度が得られ、50重量%以下であると画像の定着性が良好だからである。さらに好ましい範囲としては0.5重量%から30重量%の範囲である。

【0101】

また、本発明のインク組成物には染料も使用することができる。たとえば以下に述べるような直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食品用色素の水溶性染料、又は分散染料の不溶性色素を用いることができる。

40

【0102】

例えば、水溶性染料としては、C. I. ダイレクトブラック、-17、-19、-22、-32、-38、-51、-62、-71、-108、-146、-154；C. I. ダイレクトイエロー、-12、-24、-26、-44、-86、-87、-98、-100、-130、-142；C. I. ダイレクトレッド、-1、-4、-13、-17、-23、-28、-31、-62、-79、-81、-83、-89、-227、-240、-242、-243；C. I. ダイレクトブルー、-6、-22、-25、-71、-78、-86、-90、-106、-199；C. I. ダイレクトオレンジ、-34、-

50

3 9, - 4 4, - 4 6, - 6 0 ; C. I. ダイレクトバイオレット, - 4 7, - 4 8 ; C. I. ダイレクトブラウン, - 1 0 9 ; C. I. ダイレクトグリーン, - 5 9 等の直接染料、

C. I. アシッドブラック, - 2, - 7, - 2 4, - 2 6, - 3 1, - 5 2, - 6 3, - 1 1 2, - 1 1 8, - 1 6 8, - 1 7 2, - 2 0 8 ; C. I. アシッドイエロー, - 1 1, - 1 7, - 2 3, - 2 5, - 2 9, - 4 2, - 4 9, - 6 1, - 7 1 ; C. I. アシッドレッド, - 1, - 6, - 8, - 3 2, - 3 7, - 5 1, - 5 2, - 8 0, - 8 5, - 8 7, - 9 2, - 9 4, - 1 1 5, - 1 8 0, - 2 5 4, - 2 5 6, - 2 8 9, - 3 1 5, - 3 1 7 ; C. I. アシッドブルー, - 9, - 2 2, - 4 0, - 5 9, - 9 3, - 1 0 2, - 1 0 4, - 1 1 3, - 1 1 7, - 1 2 0, - 1 6 7, - 2 2 9, - 2 3 4, - 2 5 4 ; C. I. アシッドオレンジ, - 7, - 1 9 ; C. I. アシッドバイオレット, - 4 9 等の酸性染料、

C. I. リアクティブブラック, - 1, - 5, - 8, - 1 3, - 1 4, - 2 3, - 3 1, - 3 4, - 3 9 ; C. I. リアクティブイエロー, - 2, - 3, - 1 3, - 1 5, - 1 7, - 1 8, - 2 3, - 2 4, - 3 7, - 4 2, - 5 7, - 5 8, - 6 4, - 7 5, - 7 6, - 7 7, - 7 9, - 8 1, - 8 4, - 8 5, - 8 7, - 8 8, - 9 1, - 9 2, - 9 3, - 9 5, - 1 0 2, - 1 1 1, - 1 1 5, - 1 1 6, - 1 3 0, - 1 3 1, - 1 3 2, - 1 3 3, - 1 3 5, - 1 3 7, - 1 3 9, - 1 4 0, - 1 4 2, - 1 4 3, - 1 4 4, - 1 4 5, - 1 4 6, - 1 4 7, - 1 4 8, - 1 5 1, - 1 6 2, - 1 6 3 ; C. I. リアクティブレッド, - 3, - 1 3, - 1 6, - 2 1, - 2 2, - 2 3, - 2 4, - 2 9, - 3 1, - 3 3, - 3 5, - 4 5, - 4 9, - 5 5, - 6 3, - 8 5, - 1 0 6, - 1 0 9, - 1 1 1, - 1 1 2, - 1 1 3, - 1 1 4, - 1 1 8, - 1 2 6, - 1 2 8, - 1 3 0, - 1 3 1, - 1 4 1, - 1 5 1, - 1 7 0, - 1 7 1, - 1 7 4, - 1 7 6, - 1 7 7, - 1 8 3, - 1 8 4, - 1 8 6, - 1 8 7, - 1 8 8, - 1 9 0, - 1 9 3, - 1 9 4, - 1 9 5, - 1 9 6, - 2 0 0, - 2 0 1, - 2 0 2, - 2 0 4, - 2 0 6, - 2 1 8, - 2 2 1 ; C. I. リアクティブブルー, - 2, - 3, - 5, - 8, - 1 0, - 1 3, - 1 4, - 1 5, - 1 8, - 1 9, - 2 1, - 2 5, - 2 7, - 2 8, - 3 8, - 3 9, - 4 0, - 4 1, - 4 9, - 5 2, - 6 3, - 7 1, - 7 2, - 7 4, - 7 5, - 7 7, - 7 8, - 7 9, - 8 9, - 1 0 0, - 1 0 1, - 1 0 4, - 1 0 5, - 1 1 9, - 1 2 2, - 1 4 7, - 1 5 8, - 1 6 0, - 1 6 2, - 1 6 6, - 1 6 9, - 1 7 0, - 1 7 1, - 1 7 2, - 1 7 3, - 1 7 4, - 1 7 6, - 1 7 9, - 1 8 4, - 1 9 0, - 1 9 1, - 1 9 4, - 1 9 5, - 1 9 8, - 2 0 4, - 2 1 1, - 2 1 6, - 2 1 7 ; C. I. リアクティブオレンジ, - 5, - 7, - 1 1, - 1 2, - 1 3, - 1 5, - 1 6, - 3 5, - 4 5, - 4 6, - 5 6, - 6 2, - 7 0, - 7 2, - 7 4, - 8 2, - 8 4, - 8 7, - 9 1, - 9 2, - 9 3, - 9 5, - 9 7, - 9 9 ; C. I. リアクティブバイオレット, - 1, - 4, - 5, - 6, - 2 2, - 2 4, - 3 3, - 3 6, - 3 8 ; C. I. リアクティブグリーン, - 5, - 8, - 1 2, - 1 5, - 1 9, - 2 3 ; C. I. リアクティブブラック, - 2, - 7, - 8, - 9, - 1 1, - 1 6, - 1 7, - 1 8, - 2 1, - 2 4, - 2 6, - 3 1, - 3 2, - 3 3 等の反応染料；

C. I. ベーシックブラック, - 2 ; C. I. ベーシックレッド, - 1, - 2, - 9, - 1 2, - 1 3, - 1 4, - 2 7 ; C. I. ベーシックブルー, - 1, - 3, - 5, - 7, - 9, - 2 4, - 2 5, - 2 6, - 2 8, - 2 9 ; C. I. ベーシックバイオレット, - 7, - 1 4, - 2 7 ; C. I. フードブラック, - 1, - 2 等が挙げられる。

【0103】

なお、これら上記の色材の例は、本発明のインクに対して好ましいものであるが、本発明のインク組成物に使用する色材は上記色材に特に限定されるものではない。本発明のインク組成物に用いられる染料は、インクの重量に対して、0.1～50重量%が好ましい。

【0104】

[添加剤]

本発明の組成物には、必要に応じて、種々の添加剤、助剤等を添加することができる。添

10

20

30

40

50

加剤の一つとして、顔料を溶媒中で安定に分散させる分散安定剤がある。本発明の組成物は、ポリビニルエーテル構造を含むポリマーにより、顔料のような粒状固体を分散させる機能を有しているが、分散が不十分である場合には、他の分散安定剤を添加してもよい。

【0105】

他の分散安定剤として、親水性疎水性両部を持つ樹脂あるいは界面活性剤を使用することが可能である。親水性疎水性両部を持つ樹脂としては、例えば、親水性モノマーと疎水性モノマーの共重合体が挙げられる。

【0106】

親水性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、または前記カルボン酸モノエステル類、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルアルコール、アクリルアミド、メタクリロキシエチルホスフェート等、疎水性モノマーとしては、スチレン、缩水メチルスチレン等のスチレン誘導体、ビニルシクロヘキサン、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類等が挙げられる。共重合体は、ランダム、ブロック、およびグラフト共重合体等の様々な構成のものが使用できる。もちろん、親水性、疎水性モノマーとも、前記に示したものに限定されない。

10

【0107】

界面活性剤としては、アニオン性、非イオン性、カチオン性、両イオン性活性剤を用いることができる。

【0108】

アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エ斯特ル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルジアリールエーテルジスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エ斯特ル塩、グリセロールポレイト脂肪酸エ斯特ル等が挙げられる。

20

【0109】

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エ斯特ル、グリセリン脂肪酸エ斯特ル、ポリオキシエチレン脂肪酸エ斯特ル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、フッ素系、シリコン系等が挙げられる。

【0110】

カチオン性活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルイミダゾリウム塩等が挙げられる。

30

【0111】

両イオン性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルアミノキサイド、ホスファジルコリン等が挙げられる。

【0112】

なお、界面活性剤についても同様、前記に限定されるものではない。

【0113】

さらに、本発明の組成物には、必要に応じて水性溶剤を添加することができる。特にインクジェット用インクに用いる場合、水性溶剤は、インクのノズル部分での乾燥、インクの固化を防止するために用いられ、水単独または水と混合して用いることができる。水性溶剤は、上述のものをそのまま使用することができる。その含有量としては、インクの場合、インクの全重量の0.1～60重量%、好ましくは1～25重量%の範囲である。

40

【0114】

その他の添加剤としては、例えばインクとしての用途の場合、インクの安定化と記録装置中のインクの配管との安定性を得るためのpH調整剤、記録媒体へのインクの浸透を早め、見掛けの乾燥を早くする浸透剤、インク内での黒の発生を防止する防黴剤、インク中の金属イオンを封鎖し、ノズル部での金属の析出やインク中で不溶解性物の析出等を防止するキレート化剤、記録液の循環、移動、あるいは記録液製造時の泡の発生を防止する消泡剤、酸化防止剤、防カビ剤、粘度調整剤、導電剤、紫外線吸収剤等も添加することができる。

50

【0115】

本発明のインク組成物を調製するには、上記構成成分を混合し、均一に溶解又は分散することにより調製することができる。たとえば、構成成分の複数を混合し、サンドミルやボールミル、ホモジナイザー、ナノマーザー等により破碎、分散しインク母液を作成し、これに溶媒や添加剤を加え物性を調整することにより調整することができる。

【0116】

次に、本発明のトナー組成物について説明する。トナー組成物は、具体的には、バインダー樹脂等の分散媒、色材および前記一般式（1）または（2）で表される繰り返し単位構造を有するブロック高分子化合物を含有する。

【0117】

本発明のトナー組成物に含有される一般式（1）または（2）で表される繰り返し単位構造を有する高分子化合物の含有量は、0.1重量%以上50重量%以下の範囲で用いられる。好ましくは0.5重量%以上30重量%以下である。

10

【0118】

また、本発明の高分子化合物はバインダー樹脂そのものとしても使用可能であるし、スチレンアクリル樹脂やポリエステル樹脂等のバインダー樹脂とともに用いることも可能である。

【0119】

次に、本発明のトナー組成物に含有される高分子化合物以外の他の成分について詳しく説明する。他の成分には、バインダー樹脂、色材（顔料、染料）、帯電制御剤、離型剤、外添剤、磁性粒子等が含まれる。

20

【0120】

バインダー樹脂としては、スチレンアクリル共重合体、ポリエステル、ポリカーボネート等が例として挙げられる。バインダー樹脂の含有量は、好ましくは10重量%以上99重量%以下で用いられる。

【0121】

色材としては前記インク組成物の説明で記載した、顔料や染料が使用可能である。色材の含有量は、0.1重量%以上50重量%以下で用いられる。

【0122】

帯電制御剤としては、金属ーアゾ錯体、トリフェニルメタン系染料、ニグロシン、アンモニウム塩等が例として挙げられる。帯電制御剤の含有量は0.1重量%以上30重量%以下で用いられる。

30

【0123】

他に離型剤としては、合成ワックス、天然ワックスが例として挙げられる。

【0124】

外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア等の無機微粒子、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレンなどの樹脂微粒子が例として挙げられる。

【0125】

磁性粒子としては例えばマグネタイト、ヘマタイト、フェライト等が挙げられる。トナー組成物としては以上の成分を必ずしも全て含まなくても機能し得るし、また以上に記載されていない成分を含んでもよい。

40

【0126】

本発明のトナー組成物を調製する方法としては、例えば、以上に述べた構成成分を混合、溶融混練し均一に混合した後、スピードミルやジェットミルで破碎して作製し、分級して所望のサイズのトナーを得る。このトナーに外添剤を加えミキサーで混合することにより調製することができる。以上説明してきた本発明の組成物はインク組成物、トナー組成物他様々な組成物として利用されるが、色材を含有する組成物の場合、本発明に特徴的に用いられる、本発明の第一の発明のブロック高分子に内包されていることが好ましい。代表的には色材の耐候性劣化を抑制する意味で好ましい。水溶性インクの場合、比較的簡単にブロック高分子が形成するミセルに脂溶性色材あるいは疎水性表面の色材粒子を内包させ

50

ことができる。次に本発明の組成物を増粘する方法について説明する。本発明は、前記第二の発明の組成物に、水素イオンまたは金属カチオンを接触することにより、該組成物を増粘する方法である。本発明は典型的には水溶液中でミセル形成した前記第一の発明のポリマーと機能物質を有する組成物に、水素イオンまたは多価の金属カチオン（たとえば亜鉛やアルミニウム、カルシウム、バリウム、ニッケル等のカチオン）を接触し、ミセル粒子を凝集させることにより増粘する方法である。用いられるポリマーはカルボン酸塩等のイオン化したものであるため、例えば十分な量の水素イオンもしくは金属カチオンを接触すれば、イオン性官能基が中和し、ミセル間の親和性が急激に増加し、同時に粘性が大幅に増加する。この方法の好ましい適用例としてはインク組成物である。本発明のインク組成物は以下に説明する画像形成方法、画像形成装置に好ましく適用される。

10

【0127】

また本発明の組成物は別に、刺激に対する応答性を有することができる。その刺激応答性によって、画像を形成する過程で刺激を与えることにより、インク特性を増粘したりすることで良好な定着性を付与することも可能である。その刺激は、温度変化、電磁波への暴露、pHの変化、濃度の変化等のなかから画像を形成する上で適当なものが選択されたり、組み合わされたりする。

【0128】

次に、本発明のインク組成物を用いる画像形成方法および画像形成装置について説明する。

【0129】

20

[画像形成方法および画像形成装置]

本発明のインク組成物は、各種印刷法、インクジェット法、電子写真法等の様々な画像形成方法および装置に使用でき、この装置を用いた画像形成方法により描画することができる。

【0130】

本発明の画像形成方法は、本発明のインク組成物により優れた画像形成を行なう方法である。本発明の画像形成方法は、好ましくは、インク吐出部から本発明のインク組成物を吐出して被記録媒体上に付与することで記録を行う画像形成方法である。画像形成はインクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出するインクジェット法を用いる方法が好ましく用いられる。

30

【0131】

本発明のインクジェット用インク組成物を用いるインクジェットプリンタとしては、圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式や、インクに熱エネルギーを作用させて膜沸騰を生じさせ、その圧力で被記録媒体に記録を行うバブルジェット（R）方式等、様々なインクジェット記録装置に適用できる。

【0132】

以下、このインクジェット記録装置について図1を参照して概略を説明する。但し、図1はあくまでも構成の一例であり、本願発明を限定するものではない。

【0133】

図1は、インクジェット記録装置の構成を示すブロック図である。

40

【0134】

図1は、ヘッドを移動させて被記録媒体に記録をする場合を示した。図1において、製造装置の全体動作を制御するCPU50には、ヘッド70をXY方向に駆動するためのX方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58がXモータ駆動回路52およびYモータ駆動回路54を介して接続されている。CPUの指示に従い、Xモータ駆動回路52およびYモータ駆動回路54を経て、このX方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58が駆動され、ヘッド70の被記録媒体に対する位置が決定される。

【0135】

図1に示されるように、ヘッド70には、X方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58に加え、ヘッド駆動回路60が接続されており、CPU50がヘッド駆動回路60を

50

制御し、ヘッド70の駆動、即ちインクジェット用インクの吐出等を行う。さらに、CPU50には、ヘッドの位置を検出するためのXエンコーダ62およびYエンコーダ64が接続されており、ヘッド70の位置情報が入力される。また、プログラムメモリ66内に制御プログラムも入力される。CPU50は、この制御プログラムとXエンコーダ62およびYエンコーダ64の位置情報に基づいて、ヘッド70を移動させ、被記録媒体上の所望の位置にヘッドを配置してインクジェット用インクを吐出する。このようにして被記録媒体上に所望の描画を行うことができる。また、複数のインクジェット用インクを装填可能な画像記録装置の場合、各インクジェット用インクに対して上記のような操作を所定回数行うことにより、被記録媒体上に所望の描画を行うことができる。

【0136】

10

また、インクジェット用インクを吐出した後、必要に応じて、ヘッド70を、ヘッドに付着した余剰のインクを除去するための除去手段(図示せず)の配置された位置に移動し、ヘッド70をワイピング等して清浄化することも可能である。清浄化の具体的方法は、従来の方法をそのまま使用することができる。

【0137】

描画が終了したら、図示しない被記録媒体の搬送機構により、描画済みの被記録媒体を新たな被記録媒体に置き換える。

【0138】

20

なお、本発明は、その主旨を逸脱しない範囲で、上記実施形態を修正または変形することが可能である。例えば、上記説明ではヘッド70をXY軸方向に移動させる例を示したが、ヘッド70は、X軸方向(またはY軸方向)のみに移動するようにし、被記録媒体をY軸方向(またはX軸方向)に移動させ、これらを連動させながら描画を行うものであってもよい。

【0139】

本発明は、インクジェット用インクの吐出を行わせるために利用されるエネルギーとして熱エネルギーを発生する手段(例えば電気熱変換体やレーザ光等)を備え、上記熱エネルギーによりインクジェット用インクを吐出させるヘッドが優れた効果をもたらす。かかる方式によれば描画の高精細化が達成できる。本発明のインクジェット用インク組成物を使用することにより、更に優れた描画を行うことができる。

【0140】

30

上記の熱エネルギーを発生する手段を備えた装置の代表的な構成や原理については、例えば、米国特許第4723129号明細書、同第4740796号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。この方式は所謂オンデマンド型、コンティニュアス型のいずれにも適用可能であるが、特に、オンデマンド型の場合には、液体が保持され、流路に対応して配置されている電気熱変換体に、吐出情報に対応していて核沸騰を越える急速な温度上昇を与える少なくとも1つの駆動信号を印加することによって、電気熱変換体に熱エネルギーを発生せしめ、ヘッドの熱作用面に膜沸騰を生じさせて、結果的にこの駆動信号に一対一で対応した液体内の気泡を形成できるので有効である。この気泡の成長および収縮により吐出用開口を介して液体を吐出させて、少なくとも1つの滴を形成する。この駆動信号をパルス形状とすると、即時適切に気泡の成長収縮が行われるので、特に応答性に優れた液体の吐出が達成でき、より好ましい。このパルス形状の駆動信号としては、米国特許第4463359号明細書、同第4345262号明細書に記載されているようなものが適している。なお、上記熱作用面の温度上昇率に関する発明の米国特許第4313124号明細書に記載されている条件を採用すると、さらに優れた吐出を行うことができる。

40

【0141】

ヘッドの構成としては、上述の各明細書に開示されているような吐出口、液路、電気熱変換体の組合せ構成(直線状液流路または直角液流路)の他に熱作用部が屈曲する領域に配置されている構成を開示する米国特許第4558333号明細書、米国特許第4459600号明細書を用いた構成も本発明に含まれるものである。加えて、複数の電気熱変換体

50

に対して、共通するスリットを電気熱変換体の吐出部とする構成を開示する特開昭59-123670号公報や熱エネルギーの圧力波を吸収する開孔を吐出部に対応させる構成を開示する特開昭59-138461号公報に基いた構成としても本発明の効果は有効である。すなわち、ヘッドの形態がどのようなものであっても、本発明によればインクジェット用インクの吐出を確実に効率よく行うことができる。

【0142】

さらに、本発明の画像形成装置で被記録媒体の最大幅に対応した長さを有するフルラインタイプのヘッドに対しても本発明は有効に適用できる。そのようなヘッドとしては、複数のヘッドの組合せによってその長さを満たす構成や、一体的に形成された1個のヘッドとしての構成のいずれでもよい。

10

【0143】

加えて、シリアルタイプのものでも、装置本体に固定されたヘッド、または、装置本体に装着されることで装置本体との電気的な接続や装置本体からのインクの供給が可能になる交換自在のチップタイプのヘッドを用いた場合にも本発明は有効である。

【0144】

さらに、本発明の装置は、液滴除去手段を更に有していてもよい。このような手段を付与した場合、更に優れた吐出効果を実現できる。

【0145】

また、本発明の装置の構成として、予備的な補助手段等を付加することは本発明の効果を一層安定化できるので好ましい。これらを具体的に挙げれば、ヘッドに対してのキャッピング手段、加圧または吸引手段、電気熱変換体またはこれとは別の加熱素子、または、これらの組み合わせを用いて加熱を行う予備加熱手段、インクの吐出とは別の、吐出を行なうための予備吐出手段などを挙げることができる。

20

【0146】

本発明に対して最も有効なものは、上述した膜沸騰方式を実行するものである。

【0147】

本発明の装置では、インクジェット用インクの吐出ヘッドの各吐出口から吐出されるインクの量が、0.1ピコリットルから100ピコリットルの範囲であることが好ましい。

【0148】

また、本発明のインク組成物は、中間転写体にインクを印字した後、紙等の記録媒体に転写する記録方式等を用いた間接記録装置にも用いることができる。また、直接記録方式による中間転写体を利用した装置にも適用することができる。

30

【0149】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0150】

(実施例1)

<モノマーBの合成>

構造式 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{COOC}_2\text{H}_5$ で表わされるモノマーB、及びイソブチルビニルエーテル、2-エトキシエチルビニルエーテルを用いた。

40

【0151】

<ブロック高分子化合物の合成>

(1) イソブチルビニルエーテル(IVE : Aブロック成分)と上記モノマーB(Bブロック成分)からなるABブロック高分子の合成

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下250℃に加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、12mmol(ミリモル)のIVE、酢酸エチル16mmol、1-イソブトキシエチルアセテート0.05mmol、およびトルエン11mlを加え、反応系をさらに冷却した。系内温度が0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロリド(ジエチルアルミニウムクロリドとエチルアルミニウムジク

50

ロリドとの等モル混合物) 0. 2 mmolを加え重合を開始し、ABブロックポリマーのA成分を合成した。分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー(GPC)を用いてモニタリングし、A成分(IBE)の重合完了を確認した。

【0152】

次いで10mmolのBブロック成分のトルエン溶液を添加して、重合を続行した。20時間後、重合反応を停止した。重合反応の停止は、系内に0. 3質量%のアンモニア/メタノール水溶液を加えて行った。反応混合物溶液をジクロロメタンにて希釈し、0. 6M塩酸で3回、次いで蒸留水で3回洗浄した。得られた有機相をエバボレーターで濃縮・乾固したものを真空乾燥させたものを、セルロースの半透膜を用いてメタノール溶媒中透析を繰り返し行い、モノマー性化合物を除去し、目的物であるジブロックポリマーを得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った。 $M_n = 34500$ 、 $M_w/M_n = 1.40$ であった。

10

【0153】

さらにここで得られたブロック高分子化合物をジメチルフォルムアミドと水酸化ナトリウム水混合溶液中で加水分解し、Bブロック成分が加水分解され、ナトリウム塩化されたジブロックポリマーを得た。さらに分散液中で0. 1Nの塩酸で中和してB成分がフリーのカルボン酸になったジブロックポリマーを得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った。 $M_n = 32000$ 、 $M_w/M_n = 1.43$ であった。

【0154】

(実施例2)

実施例1で得られたブロックポリマーのA成分にIBEの変わりに、2-エトキシエチルビニルエーテルを用いて、同様にブロックポリマーを合成した。 $M_n = 29500$ 、 $M_w/M_n = 1.42$ であった。

20

【0155】

(実施例3)

実施例1で用いたモノマーBのかわりに、99. 96%の純度の $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ を使用し、イソブチルビニルエーテルのかわりに、イソブチルビニルエーテルと2-ビフェニルオキシエチルビニルエーテルの1対1(モル比)混合モノマー(総モル数6mmol)を用いて、実施例1と同様にブロックポリマーの重合を行なったところ、 $M_n = 16700$ 、 $M_w/M_n = 1.12$ であった。99. 98%の純度の $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ を使用しても、同様に分子量分散の低い($M_w/M_n = 1.09$)ブロックポリマーが得られた。これらのポリマーを実施例1と同様に加水分解してカルボン酸塩型、カルボン酸型のブロックポリマーを得た。

30

【0156】

(実施例4)

黒色顔料(商品名モーグルL、キャボット社製)3重量部、実施例1で得られたナトリウム塩型ブロック高分子化合物4重量部、およびジエチレングリコール1.5重量部をイオン交換水7.8重量部に加え、超音波ホモナイザーを用いて分散した。1μmのフィルターを通して加圧濾過し、インク組成物を調製した。顔料の分散性は良好であった。

40

【0157】

(実施例5)

実施例4で調製したインク組成物を用いて、インクジェット記録を行なった。インクジェットプリンタ(商品名BJF800、キヤノン(株)製バブルジェット(登録商標))のインクタンクに実施例3のインク組成物を充填し、前記インクジェットプリンタを用いて普通紙に記録したところ、黒字の記録ができた。

【0158】

(実施例6)

実施例2で得られたブロックポリマーを実施例1と同様に加水分解してカルボン酸塩型のブロックポリマーを得、前記と同様にブロックポリマー2.6質量部と脂溶性染料オイルブ

50

ルーN（商品名同じ、アルドリッヂ社製）10質量部をジメチルフォルムアミドに共溶解し、蒸留水400質量部を用いて水相へ変換しインク組成物を得た。後者の疎水セグメントであるポリ2-エトキシエチルビニルエーテルセグメントは低温で親水化することが知られているが、0℃に冷却したところ、脂溶性染料オイルブルーが相分離し、析出してきた。このことによりオイルブルーが高分子ミセル中に内包されていたことがわかった。

【0159】

(実施例7)

実施例3で得たカルボン酸塩型のブロックポリマー26質量部と脂溶性染料オイルブルーN（商品名同じ、アルドリッヂ社製）10質量部をジメチルフォルムアミドに共溶解し、蒸留水400質量部を用いて水相へ変換しインク組成物を得た。30日間放置したが、オイルブルーは分離沈殿しなかった。

10

【0160】

(実施例8)

実施例1の分散液に2N塩酸を加えpHを3にしたところ、組成物の粘度をレオロジカ社製DAR100で測定したところ、160cpsとなり、大きく増粘した。増粘する前の組成物の粘度は、検出限界以下で10cps以下であった。実施例5で行なった印字試験を、塩酸を噴霧した普通紙に対して行なったところきれいに印字できた。さらにライスマーカーで強くこすったが、青色のインクは尾引かず、良好な定着性を持ち耐水性が良好なことがわかった。

【0161】

20

(実施例9)

実施例1で得られたフリーのカルボン酸ポリマーを使用して以下のようにトナー組成物を作成した。

【0162】

ポリエステル樹脂（ビスフェノールA、テレフタル酸、n-ドデセニルコハク酸、トリメリット酸、ジエチレングリコールをモル比で20:38:10:5:2.7で合成）100重量部、マグネタイト（Fe₃O₄）70重量部、実施例1で得られたフリーのカルボン酸ポリマー3重量部、トリフェニルメタン系染料2重量部、低分子量ポリプロピレン3重量部を予備混合した後、ルーダーで溶融混練した。これを冷却後、スピードミルで粗碎後ジェットミルで微粉碎し、さらにジグザグ分級機を用いて分級し、体積平均径1.1μmのトナーを得た。

30

【0163】

このトナー100重量部にアミノ変性シリコンオイル（25℃における粘度100cps、アミン当量800）で処理された正荷電性疎水性乾式シリカ0.4重量部および平均粒径0.2μmの球状PVDF粒子0.2重量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して正帯電性トナー組成物を得た。このトナー組成物を使用し、複写機（商品名 N P - 3525、キヤノン社製）で印刷を行なったところ、黒色の印字ができた。

【0164】

40

【発明の効果】

以上説明した様に、本発明によれば、インク組成物やトナー組成物の色材や固形物の分散性を良好にして調整するのに好適なブロック高分子化合物を提供することができる。

【0165】

また、本発明のブロック高分子化合物を、溶媒または分散媒、色材とともに配合することにより、分散性が良好なインク組成物、トナー組成物等の組成物および記録材料を提供することができる。

【0166】

また、本発明によれば、上記のブロック高分子化合物を用いたインク組成物、トナー組成物等の記録材料を使用した各種画像形成方法および画像形成装置を提供することができる

る

【図面の簡単な説明】

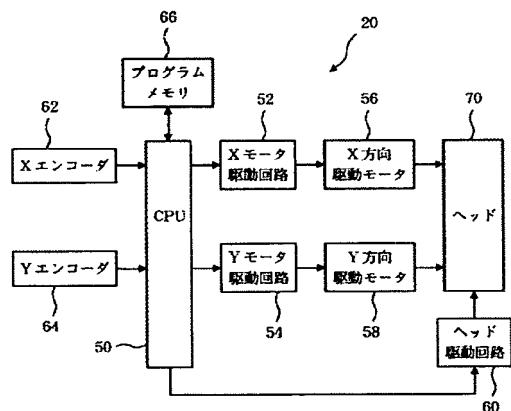
50

【図1】インクジェット記録装置の構成を示すブロック図である。

【符号の説明】

20	インクジェット装置	
50	CPU	
52	Xモータ駆動回路	
54	Yモータ駆動回路	
56	X方向駆動モータ	
58	Y方向駆動モータ	
60	ヘッド駆動回路	10
62	Xエンコーダ	
64	Yエンコーダ	
66	プログラムメモリ	
70	ヘッド	

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
C 0 8 K 5/00 C 0 8 K 5/00 4 J 0 3 9
C 0 8 L 53/00 C 0 8 L 53/00
C 0 9 D 11/00 C 0 9 D 11/00
B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

(72) 発明者 池上 正幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 中澤 郁郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 椿 圭一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

F ターム(参考) 2C056 FC02

2H086 BA05 BA59
4J002 BP031 CH022 DA037 EC036 EC046 EC056 ED036 EN106 EQ017 EU026
EU027 EU037 FD097 FD202 FD206 GS00 GT00
4J026 HA10 HA25 HA32 HA39 HB10 HB25 HB32 HB39 HB45 HB48
HC10 HC25 HC32 HC39 HC45 HC48 HE04
4J027 AC02 AC03 AC07 BA02 BA04 CA25 CA29 CA34 CC02
4J039 AD06 AD17 BE01 BE02 BE12 BE23 CA03 CA06 GA24

【要約の続き】

【選択図】 なし

THIS PAGE BLANK (USPTO)